

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-057297

(43)Date of publication of application : 24.05.1978

(51)Int.Cl. C08G 18/14
// C08G 18/50

(21)Application number : 51-132436

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 05.11.1976

(72)Inventor : NAKA REIJI
NAGATA NOBORU

(54) MANUFACTURE OF RIGID POLY-URETHANE FOAM BY MOLD BLOWING

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the title polyurethane foam of excellent adhesiveness and low-temperature dimensional stability by use of a sucrose type polyether together with a polyoxyalkylene glycol of trixyalkylamine as polyol components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—57297

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和53年(1978)5月24日
C 08 G 18/14 // 26(5) G 12 7133—45
C 08 G 18/50 26(5) G 111.2 7160—45 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭モールド発泡による硬質ウレタンフォームの
製造法

⑮特 願 昭51—132436

⑯出 願 昭51(1976)11月5日

⑰発 明 者 中礼司

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

⑱発 明 者 永田昇

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

⑲出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号

⑳代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 モールド発泡による硬質ウレタン
フォームの製造法

特許請求の範囲

1. ポリオール成分と多官能イソシアネート成分とを触媒および発泡剤とともに容器の壁温を25～40℃に調節してなるモールド容器に注入し、ワンショット法により上記両成分を反応させる硬質ポリウレタンフォームの製造法において、前記ポリオール成分として、シユクロ—ズ系ポリエーテル35～65重量部およびトリオキシアルキルアミンのポリオキシアルキレングリコール65～35重量部からなり、かつその平均OH価が350～420の範囲に存在するような混合ポリエーテルを用いることを特徴とするモールド発泡による硬質ポリウレタンフォームの製造法。
2. 発泡剤として、常温でガス状の物質およびポリオール成分100重量部に対して1.5～2重量部の水とからなる少なくとも2種の発泡剤を

用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のモールド発泡による硬質ポリウレタンフォームの製造法。

3. 多官能イソシアネート成分として、トリレンジイソシアネート40～60重量部とポリメチレン^ホトリフェニルイソシアネート60～40重量部からなる少なくとも2種の多官能イソシアネート成分を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のモールド発泡による硬質ポリウレタンフォームの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は冷蔵庫本体などの断熱材を始め、各種の断熱材あるいは遮音および吸音材として有用な硬質ポリウレタンフォームの製造法、特に冷蔵庫のように容器内で発泡する所謂モールド発泡による硬質ポリウレタンフォームの製造法に係わるものである。

硬質ポリウレタンフォームは冷蔵庫用断熱材を始め、広く保温、保冷用断熱材として實用されている。ところで、冷蔵庫などにおいては、その内

特開昭53-57297(2)

容積をより大きくするために断熱層を薄くすることが行なわれている。このため断熱材として用いられる硬質ポリウレタンフォームは高度の断熱特性即ち、 0.027 g/cm^3 以下と極めて低密度を有するものが必要となる。そして、 0.027 g/cm^3 以下の低密度を有するものでも高密度と同等の性能が要求される。しかし、 0.025 g/cm^3 以下の低密度にすると、低温における寸法安定性の他に、他物品に対する接着力が著しく悪化する。特にフォームの抗圧力が低下するために、最近では、例えば冷蔵庫などにおいては、ケース本体の外箱、一般に鉄板との接着のみならず、ABS樹脂などのプラスチックでつくられている内箱に対しても接着させることにより、フォームの低密度化に伴う前記欠点を補うやり方も一部に採用されている。しかしながら、このような両面接着構造にしたとしても、低温にさらされると、接着力の弱い方、例えば外箱の鉄板とフォームとが剥れてしまい、断熱特性の低下を招くという欠点がある。

また、これまでは、発泡密度を下げるために、

発泡の際のモールド容器の壁温は $40 \sim 45^\circ\text{C}$ と比較的高温で行なっている。しかしながら、省エネルギー化に伴ない、モールド容器は加熱することなく、室温のまま、発泡を行なう要求が強くなっている。

本発明は以上のような事情に鑑みてなされたもので、ポリオール成分と多官能イソシアネート成分とを触媒および発泡剤とともに容器の壁温を $25 \sim 40^\circ\text{C}$ に調節してなるモールド容器に注入し、ワンショット法により上記両成分を反応させる硬質ポリウレタンフォームの製造法において、前記ポリオール成分として、シユークローズ系ポリエーテル $35 \sim 65$ 重量部およびトリオキシアルキルアミンのポリオキシアルキレングリコール $65 \sim 35$ 重量部からなり、かつその平均OH値が $350 \sim 420$ の範囲に存在するような混合ポリエーテルを用いることにある。

本発明によれば、上述の新規なポリオール成分即ち、トリオキシアルキルアミンのポリオキシアルキレングリコールを併用することにより、初期

の目的であるモールド容器の発泡温度が $25 \sim 40^\circ\text{C}$ という条件において、すぐれた接着力(0.5 g/cm^2 以上)を有し、かつ低温寸法安定性を損うことなく、しかも、 0.027 g/cm^3 以下の低密度の硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。従つて、シユークローズ系ポリエーテル単独あるいはこれと公知のジオールあるいはトリオールなどを組合せたとしても本発明の目的を達成することはできない。

シユークローズ系ポリエーテルとトリオキシアルキルアミンのポリオキシアルキレングリコールとの配合比について前者の $35 \sim 65$ 重量部に対し、後者 $65 \sim 35$ 重量部としたのは、前者に対する後者の量が前記範囲より少なくなると接着力を充分に改善することができなくなり、逆の場合には、低温寸法安定性の向上が期待できなくなるからである。

さらに平均OH値を $350 \sim 420$ と限定したのは、 350 より低くなると低温寸法安定性が充分でなくなり、 420 を超えた場合には接着力が

低下するからである。

本発明でいうシユークローズ系ポリエーテルとは既に周知のものであり、例えばシユーカーにポリオキシアルキレンオキサイドを付加することによつて得ることができる。一方、トリオキシアルキルアミンのポリオキシアルキレングリコールとは、ポリオールの開始剤例えばトリメタノールアミン、トリエタノールアミンあるいはトリプロピルアミンなどにメチレンオキサイド、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどの公知のアルキレンオキサイドを付加することによつて得られるもので、一般には界面活性剤として知られているものであり、本発明ではそれらのすべてのものが使用可能である。

多官能イソシアネート成分としては、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、3, 3'-ビトリレン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2, 2'-

4-トリレンジイソシアネートダイマー、メタフェニレンジイソシアネートあるいはトリレンジイソシアネートなどを始めとする公知の多官能イソシアネートのすべてが有用であり、これらの少なくとも1種が用いられる。なかでも、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートとトリレンジイソシアネートが汎用性がある。特に前者60~40重量%、後者40~60重量%の割合で併用した場合に低温寸法安定性及びに接着力は最良の値を示す。

本発明において、ポリオール成分と多官能イソシアネート成分の配合比は特に限定されるものでなく、従来の硬質ポリウレタンフォームの製造法における配合比に準じて設定することができる。一般的には、 $\text{NCO}/\text{OH} = 1.05$ 前後に設定すればよい。また、触媒、整泡剤および発泡剤についても特に限定されるものでなく、公知の種類および添加量にて使用される。代表的なものを例示すると、触媒としては例えばジメチルアミノエタノールやトリエチレンジアミンなどの第3級アミン

それらの使用量などは任意に変更しうるものであり、また、フォーム原液の調製法、発泡条件などについて任意に変更しうるものである。尚、以下の各例中に部とあるのは重量部を意味する。

従来例1

ポリエーテル成分としてOH価480を有するシュクローズ系ポリエーテル70部と、表1に示すOH価480を有する3~4官能ポリエーテル30部との混合物、多官能イソシアネート成分として粗製トリレンジイソシアネートおよび粗製ポリメチレンポリフェニルイソシアネートまたはこれらの混合イソシアネート（配合比は $\text{NCO}/\text{OH} = 1.05$ となるようにした）を用いた。また、触媒はトリエチレンジアミンの33%ジプロピレングリコール溶液1.5部を用い、整泡剤はシリコン系ブロック共重合体（日本ユニカー製L-5350）2部、発泡剤は低級弗素化塩素炭化水素（トリクロロフロロメタン、R-11）および水（注）を併用した。発泡条件はポリエーテル側成分（水、触媒および整泡剤を含む）お

特開昭53-57297(3)

あるいはジブチル錫ジアセテートやジブチル錫ジラウレートなどの有機錫化合物などが用いられる。また、整泡剤としては例えば有機シリコンブロック共重合体などがあるが、特に末端アルコキシ型のものが有効である。

さらに、本発明では従来の発泡剤である低級弗素化塩素炭化水素（例えばR-11、R-12など）の他に、水を少量併用すると、発泡圧が高くなり低温寸法安定性のよりすぐれたフォームが得られる。その添加量は、一般的には、ポリエーテル100重量部に対して1.5~2重量部の範囲で用いればよい。傾向としては、1.5重量部未満では低温寸法安定性に劣り、2重量部を超えると、接着力の低下、さらに熱伝導率の上昇を招くおそれがある。

次に本発明を、従来例、実験例および実施例によつて更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものでなく、例えばポリオール成分、多官能イソシアネート成分、触媒、整泡剤、発泡剤あるいは他の添加物の種類および

およびイソシアネート成分側の液温度をそれぞれ $20 \pm 1^\circ\text{C}$ に設定し、回転数3000rpm、回転時間4秒間にて、両液をすばやく混合してモールド容器に注入、発泡した。なお、モールド容器の容積の大きさは、内寸法 $500 \times 400 \times 35\text{mm}$ で材質は厚さ10mmのアルミを使用した。モールド容器の壁温とは、そのアルミパネルの外側温度を示す。寸法安定性は、発泡後 60°C 、10分間のアフターキュアを行なつた。次に、一昼夜室温放置後、 -20°C に48時間投入後のフォーム厚さ方向の寸法変化率を求めた。また、接着力としては、モールド容器の片側に鉄板（ $50 \times 50 \times 0.5\text{mm}$ を等間隔に9板）をはりつけ、発泡後30分後の接着力を求めた。尚、以下の実験例および実施例においても同様の発泡条件で行つた。

実施例1および実験例1

従来例1において用いたポリエーテルの代りにOH価400を有するシュクローズ系ポリエーテル40部とトリエタノールアミンのポリオキシアルキレングリコール60部を使用し、他は従来

特開昭53-57297 (4)

例と同様の成分、組成および発泡条件にて発泡させ、目的の硬質ポリウレタンフォームを得る。

表1より、新規なポリオール成分を用いると低密度にもかかわらず、低温寸法安定性および接着力が従来に比べきわめてすぐれていることがわかる。

次に、ポリオール成分の有効なOH価とイソシアネート成分の混合比について検討した結果を実施例2~4および実施例2~6において述べる。

実施例2~4および実施例2~6

OH価を変更する以外はすべて実施例1と同様で行った。この結果を表2に示したが、350~420で初期の目的を達成していることが判る。

実施例5~10および実施例7~15

次に多官能イソシアネートの混合比を表3の如く変更する以外はすべて実施例1と同様で行った。この結果、表4より、トリレンジイソシアネート40~60重量%とポリメチレンポリフェニルイソシアネート60~40重量%の範囲が最も良好であることが理解できる。

次に、水の添加量について検討した。

実施例11~12および実施例16~17

表5に示すように、水の添加量を変更する以外は、すべて実施例11と同様で行った。

表5の如く、水の添加量は1.5~2.0部が有効である。

次に、モールド容器の発泡時の壁温を変化させ、密度と寸法変化率および接着力を求めた。

実施例13および実施例18~21

表6によりモールド壁温25℃以上で十分な性能を有することがわかる。

以上に記載した実施例1~21で得られたフォームは低温寸法変化率、接着力ともバランスがとれ、従来のフォームに比べきわめてすぐれていることがわかる。

表 1

試 料	ポリエーテルの 開始剤	発 泡 剤 R-11	水	密度 (g/cm ³)	低温寸法変化率 (%)	接着力 (g/cm ²)	
						30℃	35℃
従来例 1	グリセリン	34	1.5	0.0270	-21	0.08	0.12
2	・	・	・	0.0273	-33	0.25	0.32
3	トリメチロール ロパン	・	・	0.0270	-28	0.05	0.15
4	・	・	・	0.0271	-38	0.15	0.30
5	プロピレングリ ー	・	・	0.0268	-38	0.15	0.28
6	・	・	・	0.0270	-42	0.25	0.35
7	エチレンジアミン	・	・	0.0271	-26	0.25	0.28
8	・	・	・	0.0274	-34	0.33	0.38
実施例 1	・	・	・	0.0265	-05	0.33	0.37
実施例 1	・	・	・	0.0266	-15	0.58	0.68

〔従来例2, 4, 6, 8, 実施例1はトリレンジイソシアネート(50重量%)およびポリメチレンポリフェニルイソシアネートの混合物で、他はトリレンジイソシアネートのみ。モールド容器の発泡時の壁温、また、密度および低温寸法変化率はモールド壁温35℃の場合である。〕

表 2

試 料	ポリエーテルの OH価	密度 (g/cm ³)	低温寸法変化率 (%)	接着力 (g/cm ²)	
				30℃ ²	35℃ ²
実験例 2	460	0.0270	-1.4	0.36	0.42
、 3	440	0.0270	-1.4	0.48	0.53
実験例 2	420	0.0269	-1.4	0.52	0.66
、 3	400	0.0266	-1.5	0.58	0.68
、 4	380	0.0265	-2.4	0.58	0.67
、 5	360	0.0266	-2.8	0.59	0.68
、 6	350	0.0264	-3.0	0.59	0.68
実験例 4	330	0.0264	-5.6	0.60	0.68

〔モールド容器の発泡時の壁温、また、密度および低温寸法変化率はモールド壁温35℃の場合である。〕

表 3

試 料	M/T=30/70	M/T=40/60	M/T=50/50	M/T=60/40	M/T=70/30	ポリエー ルのOH価
実験例 5	○					
実験例 7		○				
8			○			420
9				○		
実験例 6					○	
7	○					
実験例 10		○				
11			○			400
12				○		
実験例 8					○	
9	○					
実験例 13		○				
14			○			380
15				○		
実験例 10					○	

(M/Tはイソシアネート成分の重量%の比で、M：ポリメチレンポリフェニルイソシアネート及びT：トリレンジイソシアネートを示す。)

表 5

試 料	水添加量 (g)					低溫寸法変化率 (%)	接着力 (g/cm ²)	
	10	15	20	25	密度 (g/cm ³)		30℃	35℃
実験例 11	○				0.0267	-3.3	0.59	0.70
実験例 16		○			0.0266	-1.5	0.58	0.68
17			○		0.0264	-0.8	0.52	0.60
実験例 12				○	0.0265	-0.4	0.44	0.52

* モールド容器の発泡時の壁温

※ フレオノン量は水1.0の時 3.9部

1.5 , 3.4 ,
2.0 , 2.9 ,
2.5 , 2.4 ,
を使用した。

また、密度および低溫寸法変化率はモールド壁温35℃の場合である。

表 6

試 料	密度 (g/cm ³)					低溫寸法変化率 (%)	接着力 (kg/cm ²)
	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃		
実験例 13	0.0291					-4.2	0.41
実験例 18		0.0288				-2.8	0.51
" 19			0.0272			-2.1	0.58
" 20				0.0266		-1.5	0.67
" 21					0.0263	-1.1	0.70

(密度の項の各温度はモールド容器の発泡時の壁温を示す。)

表 4

試 料	密度 (g/cm ³)	低溫寸法変化率 (%)	接着力 (g/cm ²)	
			30℃	35℃
実験例 5	0.0264	-0.9	0.39	0.42
実験例 7	0.0265	-1.4	0.50	0.58
8	0.0267	-1.4	0.52	0.56
9	0.0268	-2.4	0.54	0.60
実験例 6	0.0270	-3.4	0.47	0.53
7	0.0265	-2.1	0.43	0.46
実験例 10	0.0266	-1.7	0.51	0.62
11	0.0266	-1.5	0.58	0.67
12	0.0268	-1.7	0.56	0.66
実験例 8	0.0269	-3.2	0.55	0.67
9	0.0265	-2.4	0.44	0.47
実験例 13	0.0266	-2.1	0.57	0.64
14	0.0265	-2.3	0.56	0.66
15	0.0264	-2.5	0.58	0.67
実験例 10	0.0264	-4.9	0.57	0.66

(モールド容器の発泡時の壁温、また、密度および低溫寸法変化率はモールド壁温35℃の場合である。)

特開昭53-57297 (5)

字加入